

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-182940

⑤Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④公開 昭和61年(1986)8月15日  
B 32 B 15/08 2121-4F  
// B 05 D 7/14 7048-4F  
7/24 7048-4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑥発明の名称 防食金属製品

⑦特 願 昭60-23453

⑧出 願 昭60(1985)2月12日

⑨発 明 者 塩 田 俊 明 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内  
⑩発 明 者 西 原 実 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内  
⑪発 明 者 若 野 茂 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内  
⑫発 明 者 大 串 益 人 横浜市金沢区乙舩町10番1号  
⑬出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地  
⑭出 願 人 チ ッ ソ 株 式 会 社 大阪市北区中之島3丁目6番32号  
⑮代 理 人 弁理士 広瀬 章一

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

防食金属製品

## 2. 特許請求の範囲

(1) (a) アミノ基含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物、もしくはこの反応生成物の部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、  
(b) 脂肪族不飽和結合含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と、珪酸エステルもしくはその部分加水分解物との混合物、または該混合物の共部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、  
ならびに  
(c) アミノ基含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物とを予め反応させあるいは反応させずして、これらもしくはその部分加水分解物と、脂肪族不飽和結合含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と、珪酸エステルもしくはその部分加水分解物とを混合してなる反応混合物、または該

反応混合物の共部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、  
から成る群より選ばれる塗布液の塗布・焼付により形成された硬化皮膜を表面に有することを特徴とする金属製品。

(2) 該硬化皮膜の下層として下地処理のクロメート皮膜をさらに有する特許請求の範囲第1項記載の金属製品。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、表面に珪素樹脂系の防食保護皮膜を形成した金属製品に関する。

(従来の技術)

従来、金属製品、たとえば、めっき鋼板の防錆処理および塗装下地処理としては、クロメート処理が一般的である。しかし、その性能は、いわゆる一時防錆程度のものでしかない。

近年、鋼板などの耐食性を向上させるための新しい防食保護皮膜が多数提案されている。たとえば、特公昭54-34406号、特開昭54-77635号、

同55—62971号、同57—105344号などに、コロイド状シリカと水溶性または水分散性の有機樹脂とから成る有機・無機複合皮膜が提案されている。

しかし、上記皮膜はいずれも、有機樹脂が親水性であるため、十分な耐食性を有しているとはいえない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、金属製品の防錆処理、塗装下地処理として優れた耐水性、耐食性を有する新規な防食保護皮膜を有する金属製品を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、特に反応性の高いアルコキシシラン含有塗布液、具体的には、(1)アミノ基含有アルコキシシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物、または(2)脂肪族不飽和結合含有アルコキシシランと珪酸エステルとの混合物、のいずれかを塗膜成分とする塗布液を金属製品の表面に塗布したのち、塗膜を加熱硬化することにより得た硬化皮膜が、上記目的の達成を可能

反応混合物の共部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、

から成る群より選ばれる塗布液の塗布・焼付により形成された硬化皮膜を表面に有することを特徴とする金属製品である。

本発明の1態様によると、金属製品は、上記硬化皮膜のほかに、さらに下地層としてクロメート皮膜を有している。

(作用)

本発明において使用するアミノ基含有アルコキシシランとしては、分子内に活性水素を有するアミン、すなわち一級または二級アミンの構造と、加水分解性シランの構造の両方を含有するものであればよく、特に特定の化合物には制限されない。商業生産され、容易に入手できる実用的なものの代表例としては、3-アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。別の例として、3-(n-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランがある。

このアルコキシシランは、シランカップリング

にすること、上記の(1)と(2)の両者を併用するとさらに良い塗膜物性が得られることを見出し、本発明を完成させた。

ここに、本発明は、

(a)アミノ基含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物、もしくはこの反応生成物の部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、

(b)脂肪族不飽和結合含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と、珪酸エステルもしくはその部分加水分解物との混合物、または該混合物の共部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、ならびに

(c)アミノ基含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物とを予め反応させあるいは反応させずして、これらもしくはその部分加水分解物と、脂肪族不飽和結合含有アルコキシシランもしくはその部分加水分解物と、珪酸エステルもしくはその部分加水分解物とを混合してなる反応混合物、または該

剤の使用にあたって通常行われる如く、予め部分的に加水分解したもの、すなわち一部脱水縮合によりオリゴマーの状態にした部分加水分解物を使用することもできる。

一方、このアルコキシシランと反応させる脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物としては、ビニル基、ビニリデン基、アクリロキシ基、またはメタクリロキシ基のような脂肪族不飽和結合とエポキシ基とを同一分子内に有する化合物であれば、本発明の目的を達することは可能である。代表例として、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートなどを挙げることができる。

本発明によると、上記のアミノ基含有アルコキシシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物とを予め反応させて、塗布液を構成する。この反応により、次式に示すエポキシ開環反応によって、脂肪族不飽和結合、ヒドロキシ基、アミノ基(またはイミノ基)、およびアルコキシ基といった官能基を同一分子内に含む化合物が生成する。



せておく必要はなく、4成分の混合後に混合物を反応させても構わない。いずれの方法を採用するにしても、アミノ基含有アルコキシシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物とを反応させる条件および使用しうる溶媒の種類は、既に述べたとおりである。

本発明において使用するアルコキシシランなどの各成分は、いずれも単独でも塗膜形成能があるため、それらの使用割合は広範囲に変動させることができる。

以上のようにして調製された本発明で使用する塗布液は、いずれの場合も、塗布および加熱硬化される過程において、加水分解性のシラン部分が空気中の水分などにより加水分解および脱水縮合することにより、ポリシロキサンに変化して塗膜の構成成分となるのである。ただし、この縮合反応をより確実に生起させるためには、各加水分解性原料、すなわち、アミノ基含有アルコキシシラン、脂肪族不飽和結合含有アルコキシシラン、あるいは珪酸エステルの少なくとも1種を予め部分

ウムなどの亜鉛合金めっき鋼板、アルミニウムめっき鋼板、あるいはこれらのめっきを多層にした複合めっき鋼板、さらにはアルミニウム、ステンレス、銅、黄銅などの金属製品に本発明の硬化皮膜を設けることができる。

金属製品への本発明による塗布液の塗布は、浸漬、ロールコート、スプレー塗装などの慣用法により実施できる。塗膜の付着量は、十分な耐食性を得るには0.1g/m<sup>2</sup>以上とするのが好ましい。塗膜は、常法により焼付けて、加熱硬化させる。加熱温度は一般に150～350℃で、加熱時間は30秒～60分程度である。

高度の耐食性を求める場合には、金属製品の表面に下地としてクロメート処理を施し、その上に上記塗布液を塗布する。クロメート処理は通常の反応型もしくは塗布型クロメートを適用する。

次に、実施例により本発明を例示する。実施例において、部および%は、特に指定がない限り重量部および重量%である。

#### 実施例

加水分解して用いるか、あるいは各成分を混合後に共部分加水分解した後で塗布することが好ましい。

この部分加水分解に触媒を用いることもできる。使用しうる触媒としては、防錆性への影響を考慮してアルカリ性のものが好ましいが、酸性のものも使用できる。部分加水分解あるいは部分共加水分解は、少量の水および好ましくは触媒を作用させながら適度の加温下に徐々に進行させることができる。

本発明で用いる塗布液には、さらに硬化促進触媒、脂肪族不飽和結合の重合を抑制するための重合防止剤などの添加剤を添加することもできる。また、加工性などを改良するために、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂などの有機樹脂、防錆顔料、無機充填材、潤滑剤などを添加することもできる。

本発明は、防食被覆が施される各種の金属製品に適用できる。たとえば、亜鉛めっき鋼板、あるいは亜鉛-鉄、亜鉛-ニッケル、亜鉛-アルミニ

#### 塗布液 A

イソプロピルアルコール (IPA と略称) 80部に3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APS-E と略称) 10部を溶解し、得られた溶液にグリシジルメタクリレート (GMA と略称) 10部を80℃で3時間かけて滴下して反応させ、さらに同温度で1時間熟成を行い、塗布液 A を得た。

#### 塗布液 B

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (MOPS-M と略称) 15部、テトラエトキシシラン (ES-28 と略称) 5部、およびIPA 40部を混合し、この混合物に29%アンモニア水 0.05部、水 5部およびIPA 35部からなる混合液を60℃で5時間かけて滴下し、さらに同温度で3時間熟成を行い、塗布液 B を得た。

#### 塗布液 C

IPA 95部、水 1部、MOPS-M 3部、GMA 10部、およびエチルシリケートの部分加水分解物 (ES-40 と略称) 1部を混合し、これにAPS-E 10部を60℃で5時間かけて滴下し、同温度で3時間熟成し

第 1 表

て、塗布液 C を得た。

塗布液 D

3-(n-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン (AAS-M と略称) 7 部を IPA 80 部に溶解し、この溶液に GMA 13 部を 80℃ で 3 時間かけて滴下して反応させ、さらに同温度で 1 時間熟成して、アミノシラン化合物を得た。これとは別に、ビニルトリメトキシシラン (VTS-M と略称) 3 部、ES-40 3 部および IPA 10 部を混合し、この混合物に、水 1 部、0.05N HCl 溶液 1 部および IPA 5 部からなる混合液を 60℃ で 3 時間かけて滴下し、さらに同温度で 2 時間反応させて熟成を行った。この液と、上で得たアミノシラン含有液とを混合して、塗布液 D を得た。

以上の塗布液 A ~ D の組成を次の第 1 表にまとめて示す (カッコ内の数字は重量部)。

塗 布 液	A	B	C	D
アミノシラン	APS-E (10)		APS-E (10)	AAS-M (7)
ビニルエポキシ	GMA (10)		GMA (10)	GMA (13)
ビニルシラン		MOPS-M (15)	MOPS-M (3)	VTS-M (3)
珪酸エステル		ES-28 (5)	ES-40 (1)	ES-40 (3)
溶 媒	IPA (80)	IPA、水 (75.5)	IPA (95)	IPA (95)

次に、厚さ 0.8 mm の電気亜鉛めっき鋼板および亜鉛—ニッケル合金電気めっき鋼板 (めっき付着量はいずれも片面 20 g/m<sup>2</sup>)、ならびに同じ厚さのアルミニウム板を脱脂した後、前記塗布液を乾燥皮膜重量が 1 g/m<sup>2</sup> になるように浸漬塗布し、250℃ のオーブン中で 10 分間焼付けて、皮膜を硬化させた。

クロメート処理を施す場合には、上記塗布液を塗布する前に、クロメート処理液 (関西ペイント製、アコメット C) を、クロム付着量が約 100 mg/m<sup>2</sup> になるように塗布し、150℃ のオーブンで 10

分間の焼付を行って、クロメート皮膜を形成した。

得られた各試験片を耐食性試験 (塩水噴霧試験) および耐アルカリ性試験に付して、本発明により形成した硬化皮膜の性能を調べた。塩水噴霧試験は、100 時間、さらに場合により 400 時間行った。耐アルカリ性試験は、pH 13 の NaOH 水溶液に試験片を 60℃ で 3 分間浸漬して評価した。

比較のために、同条件でクロメート皮膜のみを形成したもの、およびエチルシリケート (ES-40) の硬化皮膜を形成した試験片についても同様に試験した。

結果を次の第 2 表に示す。第 2 表から明らかなように、本発明に係る試験片は、耐食性および耐アルカリ性のいずれもが非常に良好であった。

第 2 表

	母 材	下地処理	塗布液	塩水噴霧試験		硬化皮膜 の耐アル カリ性*
				100 時間	400 時間	
実施例 1	Znめっき鋼板	—	A	白錆 5 %	—	中
" 2	"	—	B	" 10 %	—	良
" 3	"	—	C	" 5 %	—	良
" 4	"	—	D	" 10 %	—	良
" 5	"	クロメート	B	" 0 %	白錆 5 %	良
" 6	Ni-Znめっき鋼板	—	B	" 0 %	—	良
" 7	"	—	C	" 0 %	—	良
" 8	アルミニウム板	—	B	" 0 %	白錆 10 %	良
比較例 1	Znめっき鋼板	クロメート	—	白錆 100 %	—	—
" 2	"	—	エチルシリ ケート	" 70 %	—	劣

\* 耐アルカリ性: 良: 皮膜損傷なし、中: 皮膜一部脱離、劣: 皮膜かなり脱離

(発明の効果)

本発明にかかる硬化皮膜を有する金属製品は、そのまま良好な耐食性を示すので、一般の防食金属製品として有用である。また、この硬化皮膜は電着塗膜その他の塗装膜との密着性がよいので、塗装下地、特に電着塗装の下地としても好適である。塗装の場合には、アルカリ脱脂処理されてから塗装されることが多いが、本発明により形成される硬化被膜は耐アルカリ性も非常に優れているので、アルカリ脱脂時に被膜が損傷しにくいという利点もある。さらに、硬化皮膜と金属製品との密着性が特にすぐれていて、加工を受けても皮膜損傷が起こりにくく、十分な性能を発揮するほか、耐指紋性などの耐汚染性にも優れている。

出願人 住友金属工業株式会社

チッソ株式会社

代理人 弁理士 広 瀬 章 一

第1頁の続き

⑫発明者	石 田	英 明	横浜市港南区大久保2丁目30番7号
⑬発明者	大 塚	博	横浜市港南区野庭町670番地